This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 97/47281 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A61K 7/48 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1997 (18.12,97) (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/02866

3. Juni 1997 (03.06.97)

(22) Internationales Anmeldedatum:

(30) Prioritätsdaten: 196 23 383.6

12. Juni 1996 (12.06.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAHRE, Jörg [DE/DE]; Grazer Strasse 48, D-40789 Monheim (DE). ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Strasse 31, D-41352 Korschenbroich (DE). KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstrasse 29, D-40723 Hilden (DE).

Veröffentlicht

PT, SE).

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

(54) Title: USE OF FATS TO REPLACE SILICONE IN THE PRODUCTION OF COSMETIC AND/OR PHARMACEUTICAL **PREPARATIONS**

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON FETTSTOFFEN ALS SILICONERSATZ ZUR HERSTELLUNG VON KOSMETISCHEN UND/ODER PHARMAZEUTISCHEN ZUBEREITUNGEN

(57) Abstract

The proposal is the use of fats to replace silicone in the production of cosmetic or pharmaceutical preparations, selected from the group formed by (a) dialkyl ethers, (b) dialkyl cyclohexanes, (c) guerbet alcohols, (d) guerbet carbonates, (e) ester oils, (f) polyol polyhydroxy stearates and/or (g) hydroxycarboxylic acid esters. By comparison with silicones, oily substances give at least comparatively good results with regard to feel and gloss without building up on the skin and hair.

(57) Zusammenfassung

Als Siliconersatz für die Herstellung von kosmetischen bzw. pharmazeutischen Zubereitungen werden Fettstoffe vorgeschlagen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von (a) Dialkylethern, (b) Dialkylcyclohexanen, (c) Guerbetalkoholen, (d) Guerbetcarbonaten, (e) Esterolen, (f) Polyolpolyhydroxystearaten und/oder (g) Hydroxycarbonsaureestern. Im Vergleich zu Siliconen werden mit den Ölkörpern bezüglich Griff und Gianz mindestens vergleichbar gute Ergebnisse erzielt, ohne daß sich die Stoffe auf Haut und Haaren anreichem.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	PI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Prankreich	LÜ	Luxemburg	SN	Senegal
ΑŲ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ.	Swasiland
AZ.	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Techad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana .	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Feso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	braci	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belanus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien .	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ.	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NŁ	Niederlande	VN	Victnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumlinien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dilnemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
PR	Fetland	139	I iberia	SC.	Singerey		

Verwendung von Fettstoffen als Siliconersatz zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von ausgewählten Fettstoffen als Ersatz für Silicone bei der Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Stand der Technik

Silicone werden in der Haut- und Haarkosmetik als Additive zur Beeinflussung von Griff und Glanz eingesetzt. Nachteilig hierbei ist jedoch der sogenannte "build-up"-Effekt. Hierunter ist zu verstehen, daß bei wiederholter Anwendung siliconhaltiger Produkte sich auf der Haut oder dem Haar eine Schicht von Polymeren aufbaut, welche durch einfaches Waschen nur schwer zu entfernen ist. Insbesondere beim Haar kann es dabei zu einer Belastung und einer möglichen Beeinträchtigung weiterer Behandlungen wie z.B. beim Wellen oder Färben kommen. Eine Übersicht zum Einsatz von Siliconen in der Kosmetik findet sich beispielsweise von K.Schnurrbusch in Seifen-Fette-Öle-Wachse 100, 173, 1974).

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Ersatzstoffe für Silicone zu finden, die sich bei der Anwendung nicht anreichem und dennoch hinsichtlich Griff und Glanz mindestens vergleichbare anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Fettstoffen als Siliconersatz zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, die sich dadurch auszeichnet, daß man Ölkörper einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von

- (a) Dialkylethern,
- (b) Dialkylcyclohexanen,
- (c) Guerbetalkoholen,
- (d) Guerbetcarbonaten,
- (e) Esterölen,
- (f) Polyolpolyhydroxystearaten und/oder
- (g) Hydroxycarbonsäureestern.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die ausgewählten Ölkörper im Vergleich zu Siliconen hinsichtlich Griff und Glanz mindestens vergleichbar gut sensorisch beurteilt werden, ohne daß es auf Haut und Haaren zu einer unerwünschten Anreicherung kommt.

Dialkylether

Dialkylether, die die Komponente (a) bilden, folgen der Formel (!),

R1-O-R2 (I)

in der R¹ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht. Die Ether
können asymmetrisch, vorzugsweise aber symmetrisch aufgebaut sein. Typische Beispiele sind Dinoctylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether.

Dialkylcyclohexane

Dialkylcyclohexane, die die Komponente (b) bilden, folgen der Formel (II).

R3-[C]-R4 (II)

in der R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und C für einen Cyclohexylrest steht. Typische Beispiele sind Di-n-octylcyclohexan, Di-i-octylcyclohexan und Di-n-stearylcyclohexan.

<u>Guerbetalkohole</u>

Guerbetalkohole, die die Komponente (c) bilden, werden vorzugsweise durch basenkatalysierte Eigenkondensation von linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 22 und vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen erhalten. Eine Übersicht hierzu findet sich von A.J.O'Lennick in Soap Cosm.Chem.Spec. (April) 52 (1987). Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte von technischen Fettalkoholschnitten mit 8 bis 10 bzw. 16 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Guerbetcarbonate

Guerbetcarbonate, die die Komponente (d) darstellen, werden üblicherweise durch vollständige oder partielle Umesterung von Dialkylcarbonaten mit linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen erhalten [vgl. **DE-A1 40 40 154** (Henkel)]. Typische Beispiele sind Carbonate, die man durch Umesterung von Dimethylcarbonat bzw. Diethylcarbonat mit Fettalkoholen mit 8 bis 10 bzw. 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Octanol oder Cetearylalkohol erhält.

Esteröle

Unter Esterölen, die die Komponente (e) bilden, sind langkettige, bei Raumtemperatur flüssige Ester der Formei (III) zu verstehen,

R5CO-OR6 (III)

in der R⁵CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatornen und R⁶ für einen Alkylund/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatornen steht. Typische Beispiele sind Ester der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure,
Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure,
Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen mit Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise
werden Esteröle eingesetzt, die in Fettsäure und Fettalkoholkomponente zusammen mindestens 24,
vorzugsweise mindestens 30 Kohlenstoffatorne und eine Doppelbindung aufweisen. Typische Beispiele
sind Oleylerucat, Erucyloleat, Behenyloleat und Cetearyloleat.

Polyolpolyhydroxystearate

Die Polyolkomponente der Polyolpolyhydroxystearate, die die Komponente (f) bilden, kann sich von Stoffen ableiten, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- Glycerin und Polyglycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Alkyloligoglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Unter den Stoffen der Komponente (f) kommt Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als be-

sonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche):

 Glycerin
 : 5 bis
 35 (15 bis 30) Gew.-%

 Diglycerine
 : 15 bis
 40 (20 bis 32) Gew.-%

 Triglycerine
 : 10 bis
 35 (15 bis 25) Gew.-%

 Tetraglycerine
 : 5 bis
 20 (8 bis 15) Gew.-%

 Pentaglycerine
 : 2 bis
 10 (3 bis 8) Gew.-%

 Oligoglycerine
 : ad 100
 Gew.-%

<u>Hydroxycarbonsäureester</u>

Als letzte Komponente (g) kommen Ester von Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18, vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Typische Beispiele sind Ester der Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Ricinolsäure und/oder 12-Hydroxystearinsäure mit Methanol, Ethanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Ce-tylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Bevorzugt ist der Einsatz von langkettigen Hydroxycarbonsäuren, wie Ricinol- und Hydroxystearinsäure mit kurzkettigen Alkoholen, wie beispielsweise Methanol oder Ethanol oder kurzkettigen Hydroxycarbonsäuren, wie Milchsäure oder Citronensäurfe mit langkettigen Fettalkoholen wie beispielsweise Kokosfettalkohol oder Cetearylalkohol.

<u>Tenside</u>

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die sensorischen Eigenschaften der Fettstoffe durch Abmischung mit nichtionischen Tensiden, vorzugsweise vom Typ der Alkyl- und/oder Alkenylotigoglykoside und/oder Fettsäure-N-alkylglucamide weiter verbessert werden. Dabei ist es möglich, die Fettstoffe und die nichtionischen Tenside im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 90:10, vorzugsweise 25:75 bis 75:25 und insbesondere 40:60 bis 60:40 einzusetzen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (IV) folgen,

 $R^7O-[G]_p$ (IV)

in der R⁷ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1 0 301 298 und WO 90/03977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R⁷ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalköhole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R⁷ kann sich femer auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachyl-

alkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen nichtionische Tenside dar, die der Formel (V) folgen.

in der R⁸CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in Tens.Surf. Deterg. 25, 8 (1988).

Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (VI) wiedergegeben werden:

Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (VI) eingesetzt, in der R⁹ für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R⁸CO für den Acylrest der Capron-

säure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkyl-glucamide der Formel (VI), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C₁₂₇₁₄-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die Siliconersatzstoffe eignen sich zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, vorzugsweise Haut- und Haarbehandlungsmitteln wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Lotionen oder Salben. Sie können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Adsorber, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare
 Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole
 mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten
 Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{12/22}-Fettsäuren,
 Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- Trialkylphosphate;
- Wollwachsalkohole:

- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie
- Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C12/18-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartare Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,Ndimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinal. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer Cana-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO3H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C12/18-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ_der Esterquats, vorzugsweise methyl-quaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere wie z.B. Luviquat® (BASF AG, Ludwigshafen/ FRG), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L, Grūnau GmbH), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone oder Dow Corning, Dow Corning Co./US, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentrimamin (Cartaretine®, Sandoz/CH), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der FR-A 22 52 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese/US, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol/US.

Geeignete Siliconverbindungen, die im Sinne der Erfindung jedoch allenfalls in kleinen Mengen mitverwendet werden sollten, sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol in Frage. Als Perlglanzwachse können insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylen-

glycolen, Partialglyceride oder Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Propylenglycol oder Glucose eingesetzt werden. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

<u>Beispiele</u>

Verschiedene Haarshampoos mit den erfindungsgemäßen Siliconersatzstoffen (Rezepturen R1 bis R7) bzw. Silicon (Vergleichsrezeptur R8) wurden von einem Panel von 20 Probanden im bekannten Halbseitentest bezüglich Griff und Glanz auf einer Skala von 1 (= angenehmer Weichgriff, brillanter Glanz) bis 5 (= hart, stumpf) beurteilt. Zur qualitativen Bestimmung der Anreicherung der Ölkörper auf dem Haar wurden Haarsträhnen 10mal abwechselnd mit den Testrezepturen behandelt und getrocknet und anschließend verascht. Eine starke Anreicherung von Ölkörpern wurde in Tabelle mit (+) gekennzeichnet, waren nur geringe oder gar keine Anteile an Ölkörpern nachweisbar, ist dies mit (-) gekennzeichnet. Die Ergebnisse stellen Mittelwerte dar.

Tabelle 1
Haarshampoos: Griff und Glanz (Mengenangaben als Gew.-%)

Komponenten	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Sodium Laureth Sulfate					15			
Cocoamidopropyl Betaine					3			
PEG Distearate					3			
Dicaprylyl ether	1	-		-	-		-	_[-
Dicaprylyl cyclohexane		1		<u> </u>			<u> -</u>	<u> </u> -
Octyldodecanol	-	-	1		_ -			
Octyldodecyl carbonate				1			<u>. </u>	-
Oleyl erucate	-	_		-	1	-	-	
PEG hydroxystearate	-			-		1		
Oleyl lactylate	-					_	1_	-
Dimethicone	_		-	-	-].		1
NaCl					0,5			
Wasser				а	d 100			
Beurteilung Halbseitentest								
- Griff	2	2,5	2,5	1,5	2	1,5	2	2,5
- Glanz	1	1	1,5	2,5	2	2	2	3
- Anreicherung			-		-			+

In gleicher Weise wurden die erfindungsgemäßen Haarnachbehandlungsmittel R9 bis R15 sowie das Vergleichsprodukt R16 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

<u>Tabelle 2</u>

Haarnachbehandlungsmittel: Griff und Glanz (Mengenangaben als Gew.-%)

Komponenten	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16
Cetearylalkohol					3			.[10,0
Cetrimmonium chloride					4			
Glyceryl Stearate					3			
Dicaprylyl ether	1]-	1.	Ţ <u>.</u>	1-	1.		T.
Dicaprylyl cyclohexane		1	-	1.	1-	1.	<u> </u>	
Octyldodecanol			1	-	-	1.	1.	1.
Octyldodecyl carbonate			1.	1	-	-	1.	1
Oleyl erucate]-		-	7-	1	1-	1_	- -
PEG hydroxystearate	-			-	1.	1	1.	1
Oleyl factylate	-	-	-	1.	1.	1.	1	1.
Dimethicone	[_]	-	-	1.	-	1.	1-	1
NaCl					0,5			
Wasser				а	d 100			
Beurteilung Halbseitentest								
Griff	2,5	2	1,5	1,5	2,5	1	2,5	3
Gianz	1	1,5	1	2	2,5	2	2,5	3,5
Anreicherung		-		1.	1_		-10	+

Die Paneltests zeigen, daß unter Verwendung der erfindungsgemäßen Fettstoffe Zubereitungen erhalten werden, die in der Anwendung auf dem Haar besser als die Vergleichsrezepturen mit Siliconen beurteilt werden und gleichzeitig den Vorteil aufweisen, daß es nicht zu einem "build up-Effekt" kommt.

Patentansprüche

- Verwendung von Fettstoffen als Siliconersatz zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß man Ölkörper einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von
 - (a) Dialkylethern,
 - (b) Dialkylcyclohexanen,
 - (c) Guerbetalkoholen,
 - (d) Guerbetcarbonaten,
 - (e) Esterölen,
 - (f) Polyolpolyhydroxystearaten und/oder
 - (g) Hydroxycarbonsäureestern.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylether der Formei (I)
 einsetzt.

$$R^1$$
-O- R^2

in der R³ und R² unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

 Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylcyclohexane der Formel (II) einsetzt,

$$R^{3}-[C]-R^{4}$$
 (II)

in der R³ und R⁴ unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und C für einen Cyclohexylrest steht.

 Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Guerbetalkohole einsetzt, die durch Eigenkondensation von linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen erhalten werden.

 Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Guerbetcarbonate einsetzt, die durch vollständige oder partielle Umesterung von Dialkylcarbonaten mit linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen erhalten werden.

 Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Esteröle der Formel (III) einsetzt,

R5CO-OR6 (III)

in der R⁵CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und R⁶ für einen Alkylund/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

- Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyglycerinpolyhydroxystearate einsetzt.
- Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester von Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen einsetzt.
- Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettstoffe zusammen mit nichtionischen Tensiden vom Typ der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/ oder Fettsäure-N-alkylglucamide einsetzt.
- Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettstoffe und die nichtionischen Tenside im Gewichtsverhältnis 10: 90 bis 90: 10 einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

A 01 40			PC1/EP	37/02000
IPC 6	SIFICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/48			
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	ification and IPC		
	SEARCHED			
IPC 6	documentation searched (classification system followed by classifi A61K			
	ation searched other than minimum documentation to the extent th			
Electronic o	date base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, see	arch terms us	ed)
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages		Relevant to plaim No.
X	DE 41 29 986 A (WELLA) 11 March see page 1, line 36 - page 2, 1 claims 1,6	1993 ine 40;		1
X	EP 0 603 078 A (L'OREAL) 22 Jun see page 1, line 17 - page 3, 1 claim 1	e 1994 ine 10;		1
A	DE 44 20 880 A (WELLA) 21 Decem see claim 1	ber 1995		1
	·			
	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family memb	ers ere listed	in annex.
	egories of aited documents :	T later document published	after the inte	emational filing data
CONTRICE	it defining the general state of the art which is not red to be of particular relevance	or priority date and not i	n conflict with	the englination but
'E' earlier do filing da	ocument but published on or after the international	"X" document of particular re	levence: the	deimed invention
"L" documen which is	t which may throw doubts on priority claim(a) or cited to establish the publication date of another	involve an inventive ste	when the do	coe considered to
O documen	of observations reason (as specimed) It referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of perticular re cannot be considered to document is combined to	involve en in	ventive stap when the
P° documen	eens It published prior to the international filing date but In the priority date claimed	ments, such combinatio in the art. *&* document member of the	n being obvio	us to a person skilled
Date of the ac	stual completion of the international search	Date of mailing of the inte		
8	October 1997	13.10.97		
fame and me	illing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 M 2220 MV Rijenija	Authorized officer		
	NL - 2280 HV Rijewijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Voyiazoglo	u, D	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter Inel Application No PCT/EP 97/02866

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4129986 A	11-03-93	NONE	
EP 603078 A	22-06-94	FR 2699403 A AT 156009 T AU 676505 B AU 5251793 A CA 2111506 A CN 1092972 A DE 69312662 D HU 66197 A,B JP 6234619 A PL 301536 A US 5449475 A	24-06-94 15-08-97 13-03-97 30-06-94 19-06-94 05-10-94 04-09-97 28-10-94 23-08-94 27-06-94 12-09-95
DE 4420880 A	21-12-95	WO 9534271 A EP 0713382 A ES 2086287 T JP 9501956 T	21-12-95 29-05-96 01-07-96 25-02-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter Inales Aktenzeichen PCT/EP 97/02866

A KLASS	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES			
IPK 6	A61K7/48			
Nach der I	Internationalen Patentklaasifikation (IPK) oder nach der nationalen K	seeifikation und der IPK		
B. RECH	ERCHIERTE GEBIETE			
IPK 6	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym A61 K	ibole)		
	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,			
Während d	ler internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und	evti. verwendete Suchbeg	niffe)
C. ALS WI	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ange	be der in Betracht kommer	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 29 986 A (WELLA) 11.März 1 siehe Seite 1, Zeile 36 - Seite 40; Ansprüche 1,6	1993 2, Zeile		1
X	EP 0 603 078 A (L'OREAL) 22.Juni siehe Seite 1, Zeile 17 - Seite 10; Anspruch 1	1994 3, Zeile		1
A	DE 44 20 880 A (WELLA) 21.Dezemb siehe Anspruch 1	er 1995		1
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Sishe Anhang Pa	ntentiemilie	
"A" Veröffer aber ni "E" ålteres (C. Anmek "L" Veröffen andere soll ods ausgefi "O" Veröffer eine 84 "P" Veröffen dem be	rtlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, anutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnehmen bezieht tilchung, die vor dem internationsien Anmeldedabum, aber nach sanspruchten Prioritätedatum veröffentlicht worden ist	Anneldung nicht kolli Erfindung zugundele Theorie angegeben is "V Veröffentlichung von b kann ellein aufgrund i frinderischer Tätigke "V Veröffentlichung von b kann nicht els auf erfi werden, wenn die Ver Veröffentlichungen die diese Veröffentlichungen die diese Veröffentlichungen die "E" Veröffentlichungen die	esonderer Bedeutung; die isseer Veröffentlichung nicht beruhend betrachtet wer esonde rer Bedeutung; die Veröffentlichung mit einer oder nicht einer die Hentlichung mit einer oder nicht eine Verbindurchen Fachmann naheliege ittglied derselben Patentian	tandnis des der hr zugrundeleigenden beanspruchte Erfindung it als neu oder auf den beanspruchte Erfindung nd betrachtet mehrena anderen ng gebracht wird und nd ist
	. Oktober 1997	Absendedatum des in	ternationalen Recherchent	periohts
tame und Po	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenthian 2 NL - 2200 HV Rijewijk Tal. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epp nl,	Bevolfmächtigter Bedi	enetator	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Voyiazog	lou, D	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angeben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfemilie gehören

Inten Laise Aktenzeichen
PCT/EP 97/02866

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument							
		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
DE	4129986	A	11-03-93	KEINE			
EP	603078	A	22-96-94	FR 2699403 A AT 156809 T AU 676505 B AU 5251793 A CA 2111506 A CN 1092972 A DE 69312662 D HU 66197 A,B JP 6234619 A PL 301536 A US 5449475 A	24-06-94 15-08-97 13-03-97 30-06-94 19-06-94 05-10-94 04-09-97 28-10-94 23-08-94 27-06-94 12-09-95		
DE	4420880	Ā	21-12-95	WO 9534271 A EP 0713382 A ES 2086287 T JP 9501956 T	21-12-95 29-05-96 01-07-96 25-02-97		